

N-置換エチレンジアミンのつくるニッケル (II) 錯体の固体状態における熱化学反応

井原 良訓・中山 利男*・野村まゆみ**・辨谷美智子***

Thermal Reaction of Nickel (II) Complexes Containing N-Substituted Ethylenediamines in a Solid Phase.

Yoshinori IHARA, Toshio NAKAYAMA,
Mayumi NOMURA, and Michiko BENYA

Abstract

Thermal reaction of the complexes, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men or N-eeen})_2]\text{X}_2$, in the solid phase were investigated, where *N-men* or *N-eeen* was *N*-methylethylenediamine or *N*-ethylethylenediamine, respectively, and X was Cl, Br, I, or ClO_4 . It was found from the thermal analyses and the changes in absorption spectra and magnetic susceptibilities under the thermal reactions that all the complexes turned to the diacido complexes by thermal "deaquation-anation" keeping original octahedral configuration, except for both the perchlorates of *N-men* and *N-eeen*, which undergo transformation from octahedral to square planar structure by "deaquation" upon heating. The effects of *N*-substituent in the diamines and the anions on the above reaction were discussed as compared with the other corresponding complexes containing *N*-substituted ethylenediamines.

緒 言

ニッケル(II)錯体については、その立体構造の多様性から、種々の配位形相互間での加熱による構造転移反応の可能性が唆されており特に溶液内においては、これに基づくと思われる顕著なサーモクロミズムの例が多数認められている。しかしながら、固体状態におけるこの種の研究例は少ない。

近年、ジアミン誘導体を用いたニッケル(II)

錯体の固体状態でのサーモクロミズムの例が、若干、確認されている。これは、八面体型六配位のビス型ジアミン錯体の、加熱に際しての配位水離脱に伴うもので、ジアミン、外圏イオンの相違によって、次の2種類の反応が可能となる。1つは、配位水離脱の際に外圏イオンが同時に配位に関与するという八面体型保持で進行する deaquation-anation 反応、もう1つは、脱水のみが起こり、結果的に、八面体型六配位

昭和58年9月7日受理

* 高岡市博労小学校

** 松任市北陽小学校

*** 金沢市森山町小学校

形から平面形四配位錯体への配位構造の変化を伴う deaquaation 反応である¹⁻³⁾。また、配位子の選択をイミン類にまで広げれば、平面形四配位から、それぞれ四面体型四配位形⁴⁻⁵⁾、あるいは、八面体形六配位形への変化の例⁶⁻⁷⁾も報告されており、これは加熱に際して何らの離脱種も伴わない、純然たる転移反応の例として興味深い。

今回、著者らは、配位子に、*N*-置換エチレンジアミン誘導体から、*N*-メチルエチレンジアミン ($\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、以下 *N*-men と略す) ならびに *N*-エチルエチレンジアミン ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、以下 *N*-een と略す) を選択し、これらのつくるジアクアビス型錯体の、種々の外圏イオンの相違による、deaquaation-anation、ならびに deaquaation 反応の可能性を追求した。また、他の *N*-置換エチレンジアミン錯体との比較により、これらの反応の形式を決める因子として考えられる *N* 置換基の立体障害の効果、ならびにイオン半径、配位能力等の違いを持つ外圏イオンの効果をも併わせて検討した。

1 実 験

1-1 *N*-men 錯体の合成

(1) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2]\text{Cl}_2$

塩化ニッケル 6 水和物と *N*-men を 1 : 2 のモル比で、エタノール中にて反応させ、得られた bluish violet の結晶をさらに水で処理することにより目的のジアクア錯体 (violet) を得た。しかしながら、この錯体は、常温でも容易に配位水を失い、bluish violet のジクロロ錯体へと変化するので、種々の測定によるジアクア錯体としての同定は行なえなかった。

(2) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2]\text{Br}_2$

臭化ニッケル無水物を少量のエタノールに溶解させ、これに 3 倍当量の *N*-men を加え、攪拌すると、reddish violet のトリス体結晶が得られる。これを少量のエタノールに懸濁させ、

結晶 1 モルに対し、さらに 0.5 モル分の *N*-men を加え、攪拌し、冷却放置すると blue の結晶に変わる。これを水で処理すれば目的の violet の結晶が生ずる。

(3) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2]\text{I}_2$

沃化ニッケル 6 水和物のエタノール溶液に、2 倍当量の *N*-men を加え、2 時間程、還流する。反応液を空冷すれば結晶が得られる。

(4) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2](\text{ClO}_4)_2$

(2) の臭化物錯体の場合に準じ、溶媒をメタノールに変えて行なった。

1-2 *N*-een 錯体の合成

ニッケル (II) 塩 ($\text{NiX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{ClO}_4$) のメタノール溶液 (過塩素酸塩の場合はエタノール) に、2 倍当量の *N*-een を滴下することによって得た。なお、攪拌だけでは反応が不充分で、未反応のニッケル塩が残る場合は、適宜、還流を行なった。得られた錯体の色はすべて violet で、水より再結晶した。なお、塩化物以外の塩については、一たんトリス体を生成した後、ビス体に変える方法によっても目的の錯体を得られる。この方法は、収量はやや落ちるが、再現性は高い。

N-men の場合も含めて、それぞれ硝酸塩の合成を試みたが、溶解度が高く、結晶性が悪いためか、現在まで合成には成功していない。

得られた錯体の組成ならびに構造は、元素分析 (表 1)、反射スペクトル、磁化率等によって確認した。

1-3 測定

電子スペクトル、磁化率、TG-DSC 同時測定とも、用いた機種ならびに方法は、すべて文献⁸⁾と同一であった。

2 結 果

2-1 熱分析

総合的な熱分解の様子を知るために、熱重量

Table 1. Analytical data of the starting complexes.

Complexes		(%)		
		H	C	N
[NiCl ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	obsd.	7.37	25.34	19.74
	calcd.	7.25	25.36	20.16
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂]Br ₂	obsd.	6.34	16.35	13.91
	calcd.	6.01	17.89	13.91
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂]I ₂	obsd.	4.86	14.52	11.48
	calcd.	4.87	14.51	11.28
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂](ClO ₄) ₂	obsd.	5.47	16.32	12.61
	calcd.	5.47	16.31	12.68
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂]Cl ₂	obsd.	8.44	27.99	16.30
	calcd.	8.25	28.10	16.38
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂]Br ₂	obsd.	6.44	22.26	13.13
	calcd.	6.55	22.30	13.00
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂]I ₂	obsd.	5.13	18.47	11.25
	calcd.	5.38	18.31	10.67
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂](ClO ₄) ₂	obsd.	5.85	19.40	11.34
	calcd.	6.01	20.45	11.92

(TG) ならびに示差走査熱量 (DSC) 同時分析を行った。ジアqua錯体として調製された7種類の錯体すべてが、同型のTG—DSCパターンを示すため、それぞれの一例として、*N*-menの臭化物、*N*-eenの塩化物の場合を図1に示した。両者とも、TG上では、100°C以下の低温度では配位水2モルに相応する重量減少がみられ、その後は、錯体の分解が始まる200°Cを超える付近まで何らの変化も観察されない。また、配位水離脱に呼応してDSCには大きな吸熱ピークが生ずる。

表2には、これらの脱水反応における重量減

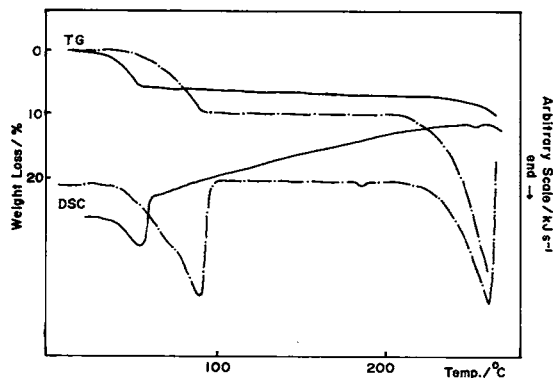


Fig. 1. Thermal analyses of [Ni(H₂O)₂(*N*-men)₂]·Br₂(—) and [Ni(H₂O)₂(*N*-eeen)₂]Cl₂(---).

Table 2. Thermogravimetric data of the complexes.

Complexes	Weight Loss(%)		Ending Temp.(°C)
	obsd.	calcd.	
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂]Br ₂	5.99	8.95	60
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂]I ₂	7.09	7.25	72
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂](ClO ₄) ₂	8.25	8.15	60
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -eeen) ₂]Cl ₂	9.94	10.54	92
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -eeen) ₂]Br ₂	8.35	8.36	94
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -eeen) ₂]I ₂	5.93	6.86	81
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -eeen) ₂](ClO ₄) ₂	7.40	7.67	62

少量ならびに反応温度等を挙げた。表中の重量減少量の実測値は計算値とよい一致をみせているが、一部、実測値が下回るものが見られる(特に、*N*-men の臭化物、*N*-een の沃化物錯体)。これは、*N*-men の塩化物の場合、ジアqua錯体調製後、瞬時に、配位水を失って、bluish violet へ変化してしまう例に見られるように、これら一連の錯体の一般的特徴として、常温においても、徐々に配位水を失いやすい性質によるものと考えられる。ところで、この脱水反応の前後で、錯体の色は、2つの過塩素酸塩の場合は、violet から orange へ、他の塩では、すべて、violet から blue へと変化した。

2-2 電子スペクトル

N-men の臭化物錯体における、配位水離脱前後の反射スペクトルの変化の様子を図2に示した。加熱前後ともに、近赤外部から可視部にかけて、3本の吸収帯を有するという八面体型六配位錯体に特徴的なスペクトルパターンを有している。沃化物錯体の場合も、これと同様であった。加熱後、orange へと変わる過塩素酸塩では、脱水後には、可視部に巾広い吸収帯が1本となり、平面形四配位錯体の生成が示唆される(図3)。

N-een 錯体では、塩化物、臭化物、沃化物とも、*N*-men の臭化物錯体と同じ変化が見られ

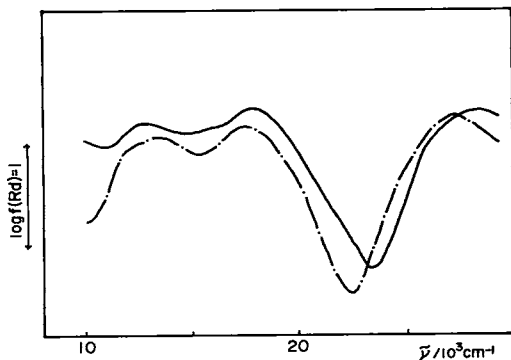


Fig. 2. Electronic spectra of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2] \cdot \text{Br}_2$ before heating (—) and after heating (---).

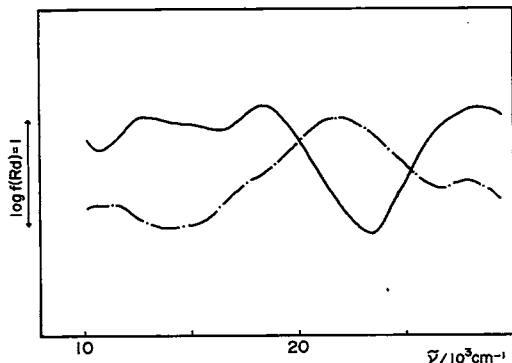


Fig. 3. Electronic spectra of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-men})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ before heating (—) and after heating (---).

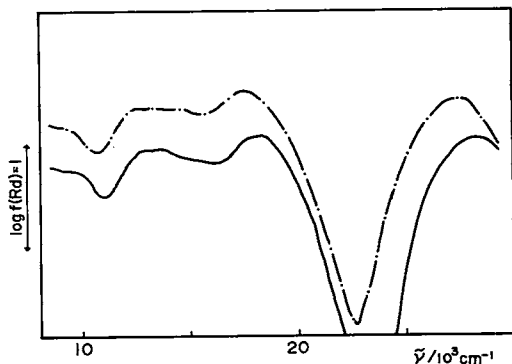


Fig. 4. Electronic spectra of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-eeen})_2] \cdot \text{Cl}_2$ before heating (—) and after heating (---).

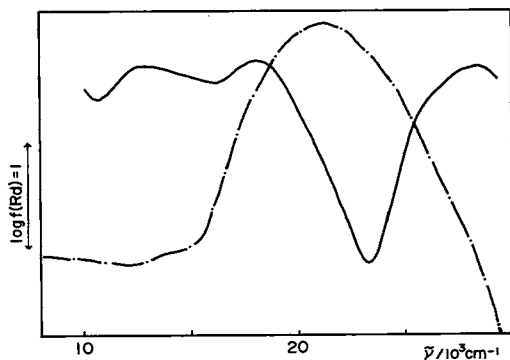


Fig. 5. Electronic spectra of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{N-eeen})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ before heating (—) and after heating (---).

た。一例として、塩化物錯体の場合を図4に示した。過塩素酸塩では、加熱後のサンプルは、図5に見られるような、平面形四配位錯体と認められるスペクトルパターンを有している。

表3には、7種類の錯体の加熱前後の反射スペクトルの吸収極大が生ずるエネルギー値を比較してある。加熱後も八面体型が保持されると

考えられる2つの過塩素酸塩を除く他の5種の塩では、加熱後のものにおいて、それぞれの吸収極大が低エネルギー側へ、若干シフトしていることがわかる。これは、同じ八面体型錯体でも、加熱によって、水から、酸素原子よりも分光化学系列上、より低順位の他の原子あるいはイオンへの、配位子の交換が行われたことを

Table 3. Absorption maxima and magnetic moment of the complexes.

Complexes	Absorption Maxima ^{a)} ($\tilde{\nu}/10^3 \text{ cm}^{-1}$)			$\mu_{\text{eff}}^{\text{a)}$ (B.M.)
[NiBr ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	13.5	17.5	27.2	3.01
	(12.8)	(17.9)	(28.4)	2.91
[NiI ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	13.5	17.9	28.4	3.00
	(13.9)	"18.2)	(27.8)	3.42
[Ni(<i>N</i> -men) ₂](ClO ₄) ₂		21.7		diamag.
	(12.8)	(18.2)	(28.4)	3.10
[NiCl ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	12.8	17.5	27.5	3.04
	(12.8)	(18.2)	(28.1)	3.07
[NiBr ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	11.9	16.7	26.9	3.25
	(12.8)	(18.2)	(28.4)	3.10
[NiI ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	13.2	17.5	28.7	3.10
	(12.2)	(17.9)	(28.1)	3.13
[Ni(<i>N</i> -een) ₂](ClO ₄) ₂		21.5		diamag.
	(12.8)	(17.9)	(28.4)	3.17

a) Data of the starting complexes are in parentheses.

示しており、ハロゲン化物イオンの anation 反応の可能性が考えられる。

2-3 磁化率

violet から blue へと変わる5種の錯体では、加熱前後とも、3.0 B.M. 近傍の常磁性を示し、当反応が、八面体型→八面体型への変化であることがわかる。また、2種の過塩素酸塩では、加熱後、ともに反磁性に変わる(表3)。

3 考 察

以上の結果から、*N*-men の臭化物、沃化物錯体、そして、*N*-een の塩化物、臭化物、沃化物

錯体は、加熱により、図6(a)に図示したような deaquaation-anation 反応を起こすものと思われる。また、*N*-men ならびに *N*-een の過塩素酸塩では、図6(b)にみられるような、配位水の

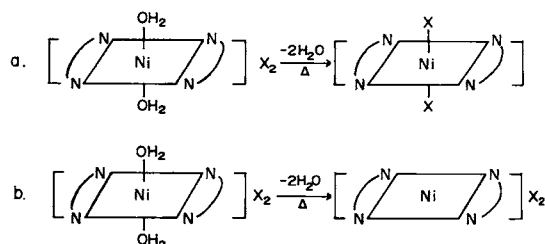


Fig. 6. Deaquaation-anation (a) and deaquaation (b) reaction schemes.

離脱の際に, anation を伴わない, 平面形四配位錯体への変化, すなわち, deaquation 反応が進行しているものと思われる。加熱後の各錯体の元素分析値を表 4 にまとめた。いずれも計算値とよい一致をみせている。

表 5 には, 今回行なった *N*-men, *N*-een 錯体の, それぞれの配位水離脱反応におけるエンタルピー変化をまとめ, あわせて, 他の *N*-置換エチレンジアミンの場合の例も, 比較に供した。

() で囲んだ値は, 当反応が deaquation 反応によるもので, 生成錯体が平面形四配位錯体であることが, 他のものと異っている。すなわち, 表中のデータは, deaquation の際に anation

を伴うもので, この両者のエンタルピー変化の和が示されていることになる。これらの値において, ジアミンならびに外圏イオンの相違による効果は見受けられず, ほぼ 30 Kcal/mol 程度の, 通常の配位水 2 モルを含む錯体の当該反応に匹敵するものである。ところで, deaquation 反応を起こす錯体のうち, *NN*-dmen の沃化物錯体では, deaquation-anation 反応の場合に相当する値を, 一方, *N*-een の過塩素酸塩では, その約 1/2 の値を持ち, かなりの相違がみられる。どちらが例外であるかは, 現在までのデータでは断定できず, 今後の研究を待たねばならない。

Table 4. Analytical data of the heated products.

Complexes		H		
		C		
		N		
		H		
[NiBr ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	obsd.	5.37	19.45	14.99
	calcd.	5.50	19.65	15.28
[NiI ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	obsd.	4.44	15.64	12.16
	calcd.	4.38	15.64	12.16
[Ni(<i>N</i> -men) ₂](ClO ₄) ₂	obsd.	4.93	17.84	14.19
	calcd.	4.98	17.75	13.81
[NiCl ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	obsd.	7.99	31.32	18.35
	calcd.	7.91	31.41	18.31
[NiBr ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	obsd.	6.16	24.29	14.16
	calcd.	6.13	24.34	14.19
[NiI ₂ (<i>N</i> -een) ₂]	obsd.	4.93	19.66	11.35
	calcd.	4.95	19.66	11.46
[Ni(<i>N</i> -een) ₂](ClO ₄) ₂	obsd.	5.49	22.09	12.97
	calcd.	5.57	22.14	12.91

Table 5. Enthalpy change of the reactions (kcal/mol).

X/ <i>NN</i>	<i>N</i> -men	<i>N</i> -een	<i>NN</i> -dmen ³⁾	<i>NN'</i> -deen ³⁾	<i>NNN'</i> -tmen ⁸⁾
Cl		35.48		29.46	33.18
Br	32.11	35.23	28.35	31.15	33.71
I	29.41	31.22	(32.67)	34.61	30.83
NO ₃				35.29	
ClO ₄		(14.56)		34.31	

NN-dmen = *N,N*-dimethylethylenediamine

NN'-deen = *N,N'*-diethylethylenediamine

NNN'-tmen = *N,N,N'*-trimethylethylenediamine

N-men, *N*-een の結果も含め、現在まで、著者らが行ってきた、*N*-置換エチレンジアミンのつくるジアクアビス型ジアミン錯体における熱化学反応の結果を表6に分類した。表中の

Aは deaquation-anation, Bは deaquation 反応を起こすものであり、空欄は出発錯体となるジアクア錯体の合成が困難であることを示している。また、()で記されているのは、ジアク

Table 6. Classification of the reaction patterns.

NN/X	Cl	Br	I	NO ₃	ClO ₄
<i>N</i> -men		A	A		B
<i>N</i> -een	A	A	A		B
NN'-dmen ³⁾	A	A	A	A	(A)
NN-dmen ³⁾	A	A	B	A	(B)
NN'-deen ³⁾	A	A	A	A	A
NN-deen ¹⁾	A	B			
NNN'-tmen ⁸⁾	A	A	A		

NN'-dmen = *N,N'*-dimethylethylenediamine

NN-deen = *N,N*-diethylethylenediamine

A or B means the occurrence of deaquation-anation or deaquation, respectively.

錯体が不純なため、定性的なサーモクロミズムの結果から類推したものである。

比較的、平面四配位錯体が生成し易い、*C*-置換エチレンジアミン錯体の場合と異なり、*N*-置換エチレンジアミン錯体では、当初から、八面体型六配位のジアクア錯体の生成が容易であり、また、熱化学反応の形式においても、脱水の際に anation を伴う、Aタイプの反応が主流を占めている。

反応の形式、A、Bを決定する要因としては、ジアミンならびに外圏イオンの選択による効果が考えられるが、外圏イオンについては、同じジアミン錯体の場合、3種のハロゲン化物の中で比較した時、イオン半径の小さい順に、すなわち、塩化物、臭化物、沃化物の順に、deaquation-anation 反応が起こり易いことが

わかる。一方、5種の陰イオンのうち、最も配位能力が弱いと思われ、しかもイオン半径の最も大きい過塩素酸イオンでは、Bタイプの反応例が多くなっている。*N*-men, *N*-een の場合も、まさに、この一般的傾向に合致しているといえる。また、*N*-men, *N*-een とも、モノ置換であり、置換基も比較的小さなものであるため、立体障害の効果が弱く、ピアミンの選択においても、Aタイプの反応を好む傾向が高かったといえる。

ところで、図1の*N*-een の塩化物錯体のDSC曲線において、脱水反応の後のTG上のプラトー中で、小さな吸熱ピークが観測される。この現象は、他に、*N*-men の沃化物、*N*-een の沃化物錯体にも見られ、さらに、常温においてすでに、配位水を失い、ジクロロ錯体になる、

Table 7. DSC data of the second endothermic reaction.

Complexes	Initiation Temp. (°C)	Δ <i>H</i> (kcal/mol)
[NiCl ₂ (<i>N</i> -men) ₂]	183	0.35
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -men) ₂] ₂	167	1.52
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂] ₂	180	0.15
[Ni(H ₂ O) ₂ (<i>N</i> -een) ₂] ₂	200	1.58

N-men 錯体を加熱した場合においても観測される。

この吸熱反応の開始温度とエンタルピー変化の値を、表7に挙げた。この転移反応を示唆する、わずかなエンタルピー変化を伴う吸熱反応の解釈については、*trans* \longleftrightarrow *cis* 異性化反応、あるいは dimerization 等の可能性も含め、現在検討中であるが、この現象が、Nモノ置換錯体のハロゲン化物にみられること、さらに特異的に、塩化物、沃化物錯体に観測されることなど、興味深い結果といえる。

References

- 1) R. Tsuchiya, S. Joba, A. Uehara, and E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1454 (1973).
- 2) H. Nishimoto, T. Yoshikuni, A. Uehara, E. Kyuno, and R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 1068 (1978).
- 3) Y. Ihara, E. Izumi, A. Uehara, R. Tsuchiya, S. Nakagawa, and E. Kyuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1028 (1982).
- 4) L. Sacconi, D. Paoletti, and R. Cini, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3583 (1958).
- 5) H. C. Clark and R. J. O'Brien, *Can. J. Chem.*, **39**, 1030 (1961).
- 6) Y. Ihara and R. Tsuchiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1614 (1980).
- 7) Y. Ihara, T. Kamishima, and R. Tsuchiya, *Thermochim. Acta*, **67**, 23 (1983).
- 8) Y. Ihara, R. Tsuchiya, and M. Saito, *Bulletin of The Faculty of Education, Kanazawa University, Natural Science*, **31**, 117 (1982).